

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. September 2005 (22.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/087827 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08F 283/12**,
290/06, 290/14

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002271

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. März 2005 (03.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 011 995.3 11. März 2004 (11.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **WACKER-CHEMIE GMBH** [DE/DE]; Hanns-Sei-
del-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STARK, Kurt**
[DE/DE]; Hochstaufenstr. 2, 84508 Burgkirchen (DE).
HÖGL, Christian [DE/DE]; Pfarrhofstr. 1, 84367 Reut
(DE).

(74) Anwälte: **SCHUDERER, Michael** usw.; c/o
Wacker-Chemie GmbH, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737
München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF MIXED POLYMERS CONTAINING SILICON

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SILIKONHALTIGEN MISCHPOLYMERISATEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for production of mixed polymers containing silicon from ethylenically-unsaturated organic monomers and silicon macromers in the form of the aqueous polymer dispersions thereof, or in the form of polymer powders which may be re-dispersed in water, by means of radically-initiated polymerisation in aqueous medium and optional drying of the polymer dispersion thus obtained. The above is characterised in that the polymerisation is carried out in the presence of water-soluble and oil-soluble initiators.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von silikonhaltigen Mischpolymerisaten aus ethylenisch ungesättigtem Organomonomer und Silikonmakromer in Form deren wässrigen Polymerdispersionen oder in Wasser re-dispergierbaren Polymerpulvern mittels radikalisch initiiert Polymerisation in wässrigem Medium und gegebenenfalls Trocknung der damit erhältlichen Polymerdispersion, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Gegenwart von wasserlöslichem Initiator und öllöslichem Initiator durchgeführt wird.

WO 2005/087827 A1

Verfahren zur Herstellung von silikonhaltigen Mischpolymerisaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von silikonhaltigen Mischpolymerisaten aus ethylenisch ungesättigtem Organomonomer und Silikonmakromer in Form deren wässrigen Polymerdispersionen oder in Wasser redispergierbaren Polymerpulvern.

Aus dem Stand der Technik sind verschiedene Verfahren zur Herstellung von Polymerdispersionen von mit Silikonen modifizierten Copolymerisaten bekannt. In der EP-A 1308468 werden solche Copolymerisate mit einem Verfahren hergestellt, bei dem der gesamte Silikonanteil und eine Teilmenge der Monomere in wässriger Emulsion vorgelegt werden und in Gegenwart von wasserlöslichem Initiator polymerisiert werden. Die EP-A 352339 beschreibt ein Lösungspolymerisationsverfahren unter Vorlage des Silikonanteils im Lösungsmittel und kontinuierlicher Dosierung eines Gemisches aus Monomeren und öllöslichem Initiator. Aus der EP-A 771826 ist ein Verfahren zur Herstellung eines vernetzten Silikon-Copolymerlatex bekannt, wobei zunächst Wasser, Monomer, Emulgator und wasserlöslicher Initiator vorgelegt werden, die Reaktion gestartet wird, weiteres Monomer langsam zudosiert wird, und schließlich das vernetzende Silikon, das kurzkettig und mehrfach ungesättigt ist, zusammen mit dem restlichen Monomer zugegeben wird.

In der EP-A 614924 werden in der Emulsionspolymerisation nur kurzkettige Silikonmakromere eingesetzt, da länger-kettige Silikonmakromere nicht vernünftig mit den organischen Monomeren polymerisieren. In der US-A 6602949 wird die Herstellung von Silikon-Organopolymer-Pfropfpolymerisaten beschrieben, wobei ein verzweigtes, kurzkettiges Silikon mit dendrimerer Struktur mit ethylenisch ungesättigtem Rest, ethylenisch ungesättigte Monomere und radikalisch polymerisierbarer Emulgator in Gegenwart eines öllöslichen Initiators umgesetzt werden. Durch die dendrimerer Struktur des kurzkettigen Silikonmakromers wird die Copolymerisation mit organischen Monomeren verbessert. Es wird

in Vergleichsbeispielen gezeigt, dass langkettige Silikonmakromere (ohne dendrimere Struktur) nur bis zu maximal 75 % mit organischen Monomeren polymerisiert haben und eine große Menge unumgesetztes Silikonmakromer übrig bleibt. In der EP-A
5 810243 und JP-A 05-009248 werden Silikonmakromere mit organischen Monomeren in Emulsion polymerisiert, wobei ausschliesslich mit öllöslichem Initiator gearbeitet wird. Nachteilig bei den Verfahren unter Initiierung mit öllöslichem Initiator ist die unzureichende Stabilität der daraus resultierenden
10 Dispersionen, die sehr stark zur Phasentrennung neigen.

Aus der US-A 5618879 ist die Copolymerisation einer Mischung aus Silikonmakromer und Monomer, welche mit anionischem Emulgator in Wasser emulgiert ist, beschrieben, wobei die Polymerisation mit wasserlöslichem Initiator initiiert wird. In der
15 JP-A 05-140255 ist das Silikonmakromer im Organomonomer gelöst, wird mit anionischem Emulgator in Wasser emulgiert und mit wasserlöslichem Initiator die Polymerisation gestartet. Nachteilig ist auch hierbei, dass ein erheblicher Anteil, von
20 über 20 %, des Silikonmakromers nicht copolymerisiert wird.

Den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren ist gemeinsam, dass die Copolymerisation der Silikonmakromere mit organischen Monomeren in Emulsion stets nur unzureichend erfolgt.
25 Dies führt dazu, dass freies Silikon in der Dispersion verbleibt, mit entsprechend nachteiligen Folgen: Das Silikon migriert aus Beschichtungen oder Filmen. Die Dispersion kann koagulieren. Die Teilchengrößenverteilung ist inhomogen. Zudem wird durch die Tendenz zur Phasenseparation die Lagerstabilität negativ beeinflusst.
30

Aufgabe der Erfindung war es daher, Dispersionen und Redispersionspulver von Mischpolymerisaten mit hohem Gehalt an Silikon durch Emulsionspolymerisation von Silikonmakromeren mit organischen Monomeren herzustellen, wobei die Anknüpfung des Silikonmakromers deutlich effektiver gegenüber dem bisherigen
35 Stand der Technik erfolgen sollte.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von silikonhaltigen Mischpolymerisaten aus ethylenisch ungesättigtem Organomonomer und Silikonmakromer in Form deren wässrigen Polymerdispersionen oder in Wasser redispergierbaren Polymerpulvern mittels radikalisch initiierteter Polymerisation in wässrigem Medium und gegebenenfalls Trocknung der damit erhältlichen Polymerdispersion, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Gegenwart von wasserlöslichem Initiator und öllöslichem Initiator durchgeführt wird.

Bei der Polymerisation werden als ethylenisch ungesättigte Organomonomere ein oder mehrere Monomere eingesetzt aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Vinylaromaten, Olefine, Diene und Vinylhalogenide. Im allgemeinen werden 5 bis 95 Gew.-% der ethylenisch ungesättigten Organomonomere eingesetzt, vorzugsweise 50 bis 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mischpolymerisats.

Geeignete Vinylester sind Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 13 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9^R oder VeoVa10^R (Handelsnamen der Firma Resolution Performance Products). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

Geeignete Monomere aus der Gruppe der Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure sind Ester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-, iso- und t-Butylacrylat, n-, iso- und t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Norbornylacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-,

iso- und t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Norbornylacrylat.

Geeignete Diene sind 1,3-Butadien und Isopren. Beispiele für
5 copolymerisierbare Olefine sind Ethen und Propen. Als Vinylaromaten können Styrol und Vinyltoluol copolymerisiert werden. Aus der Gruppe der Vinylhalogenide werden üblicherweise Vinylchlorid, Vinylidenchlorid oder Vinylfluorid, vorzugsweise Vinylchlorid, eingesetzt.

10 Gegebenenfalls können noch 0.05 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der ethylenisch ungesättigten Organomonomere, Hilfsmonomere copolymerisiert werden. Beispiele für Hilfsmonomere sind ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren
15 oder deren Salze, vorzugsweise Crotonsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure und Maleinsäure; ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile, vorzugsweise Acrylamid und Acrylnitril; Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure wie die Diethyl-, und Diisopropylester sowie Maleinsäureanhydrid, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren
20 Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Als Hilfsmonomere geeignet sind auch kationische Monomere wie Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC), 3-Trimethylammoniumpropyl(meth)acrylamidchlorid (MAPTAC) und
25 2-Trimethylammoniummethyl(meth)acrylatchlorid. Ferner sind als Hilfsmonomere geeignet Vinylether, Vinylketone, weitere vinylaromatische Verbindungen, die auch Heteroatome besitzen können.

30 Geeignete Hilfsmonomere sind auch polymerisierbare Silane bzw. Merkaptosilane. Bevorzugt sind gamma-Acryl- bzw. gamma-Methacryloxypropyltri(alkoxy)silane, α -Methacryloxymethyltri(alkoxy)silane, gamma-Methacryloxypropyl-methyldi(alkoxy)silane, Vinylalkyldi(alkoxy)silane und Vinyltri(alkoxy)silane, wobei
35 als Alkoxygruppen beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Methoxyethylen, Ethoxyethylen-, Methoxypropylenglykolether- oder Ethoxypropylenglykolether-Reste eingesetzt werden können. Beispiele hierfür sind Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan,

Vinyltripropoxysilan, Vinyltriisopropoxysilan, Vinyltris-(1-methoxy)-isopropoxysilan, Vinyltributoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan, Methacryloxymethyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyl-tris(2-methoxyethoxy)silan, Vinyltrichorsilan, Vinylmethyldichlorsilan, Vinyltris-(2-methoxyethoxy)silan, Trisacetoxylvinylsilan, 3-(Triethoxysilyl)-propylbernsteinsäureanhydridsilan. Bevorzugt werden auch 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan und 3-Mercaptopropylmethyldimethoxysilan.

Weitere Beispiele sind funktionalisierte (Meth)acrylate und funktionalisierte Allyl- und Vinylether, insbesondere Epoxyl-funktionelle wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Allylglycidether, Vinylglycidether, oder Hydroxyalkyl-funktionelle wie Hydroxyethyl(meth)acrylat, oder substituierte oder unsubstituierte Aminoalkyl(meth)acrylate, oder cyclische Monomere, wie N-Vinylpyrrolidon; oder N-Vinylformamid.

Weitere Beispiele für geeignete Hilfsmonomere sind vorvernetzende Comonomere wie mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, beispielsweise Divinyladipat, Divinylbenzol, Diallylmalat, Allylmethacrylat, Butandioldiacrylat oder Triallylcyanurat, oder nachvernetzende Comonomere, beispielsweise Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamate, Alkylether wie der Isobutoxyether oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamats.

Geeignete Silikonmakromere sind lineare, verzweigte und cyclische Silikone (Polysiloxane) mit mindestens 10 Siloxanwiederholungseinheiten und mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren funktionellen Gruppe. Vorzugsweise beträgt die Kettenlänge 10 bis 1000 Siloxanwiederholungseinheiten. Ethylenisch ungesättigte Gruppen wie Alkenylgruppen werden als polymerisierbare, funktionelle Gruppen bevorzugt. Der Silikonanteil im Mischpolymerisat beträgt vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%,

besonders bevorzugt 20 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mischpolymerisats.

Bevorzugte Silikonmakromere sind Silikone mit der allgemeinen Formel $R^1_a R_{3-a} SiO(SiR_2O)_n SiR_{3-a} R^1_a$, wobei R gleich oder verschieden ist, und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten, Alkylrest oder Alkoxyrest mit jeweils 1 bis 18 C-Atomen bedeutet, R^1 eine polymerisierbare Gruppe bedeutet, a 0 oder 1 ist, und n = 10 bis 1000 beträgt.

10

In der allgemeinen Formel $R^1_a R_{3-a} SiO(SiR_2O)_n SiR_{3-a} R^1_a$ sind Beispiele für Reste R Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste wie der n-Hexylrest, Heptylreste wie der n-Heptylrest, Octylreste wie der n-Octylrest und iso-Octylreste wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste wie der n-Nonylrest, Decylreste wie der n-Decylrest, Dodecylreste wie der n-Dodecylrest, und Octadecylreste wie der n-Octadecylrest, Cycloalkylreste wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und Methylcyclohexylreste. Bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R um einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec-Butyl, Amyl- und Hexyl-Rest, wobei der Methylrest besonders bevorzugt ist.

25

Bevorzugte Alkoxyreste R sind solche mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy- und n-Butoxyrest, welche gegebenenfalls noch mit Oxyalkylenresten wie Oxyethylen- oder Oxymethylen-Resten substituiert sein können. Besonders bevorzugt werden der Methoxy- und Ethoxyrest. Die genannten Alkylreste und Alkoxyreste R können gegebenenfalls auch substituiert sein, beispielsweise mit Halogen, Mercaptogruppen, epoxyfunktionellen Gruppen, Carboxygruppen, Ketogruppen, Enaminogruppen, Aminogruppen, Aminoethylaminogruppen, iso-Cyanatogruppen, Aryloxygruppen, Alkoxysilylgruppen und Hydroxygruppen.

35

Geeignete polymerisierbare Gruppen R^1 sind Alkenylreste mit 2 bis 8 C-Atomen. Beispiele für solche polymerisierbare Gruppen sind die Vinyl-, Allyl-, Butenyl-, sowie Acryloxyalkyl- und Methacryloxyalkyl-Gruppe, wobei die Alkylreste 1 bis 4 C-Atome
5 enthalten. Bevorzugt werden die Vinylgruppe, 3-Methacryloxypropyl-, Acryloxymethyl- und 3-Acryloxypropyl-Gruppe.

Bevorzugt werden α,ω -Divinyl-Polydimethylsiloxane, α,ω -Di-(3-acryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane, α,ω -Di-(3-methacryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane. Bei den nur einfach mit ungesättigten Gruppen substituierten Silikonen sind α -Monovinyl-Polydimethylsiloxane, α -Mono-(3-acryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane, α -Mono-(acryloxymethyl)-Polydimethylsiloxane, α -Mono-(3-methacryloxypropyl)-Polydimethylsiloxane bevorzugt. Bei den
10 monofunktionellen Polydimethylsiloxanen befindet sich am anderen Kettenende ein Alkyl- oder Alkoxyrest, beispielsweise ein Methyl- oder Butylrest.

Bevorzugt sind auch Gemische von linearen oder verzweigten Divinyl-Polydimethylsiloxanen mit linearen oder verzweigten Monovinyl-Polydimethylsiloxanen und/oder unfunktionalisierten Polydimethylsiloxanen (letztere besitzen keine polymerisierbare Gruppe). Die Vinylgruppen befinden sich am Kettenende. Beispiele für solche Gemische sind Silikone der lösemittelfreien
20 Dehesive[®]-6-Reihe (verzweigt) oder Dehesive[®]-9-Reihe (unverzweigt) der Wacker-Chemie GmbH. Bei den binären oder ternären Gemischen beträgt der Anteil der unfunktionellen Polydialkylsiloxane bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%; der Anteil der monofunktionellen Polydialkylsiloxane bis zu 50
30 Gew.-%; und der Anteil der difunktionellen Polydialkylsiloxane mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Silikonmakromers.

Am meisten bevorzugt als Silikonmakromere werden α,ω -Divinyl-Polydimethylsiloxane.
35

Die Mischpolymerisate werden mittels radikalischer Polymerisation in wässrigem Medium, vorzugsweise Emulsionspolymerisation

on, hergestellt. Die Polymerisation wird üblicherweise in einem Temperaturintervall von 20°C bis 100°C durchgeführt, insbesondere zwischen 40°C und 80°C. Die Initiierung erfolgt mittels Radikalbildner (Initiatoren), welcher vorzugsweise in
5 Mengen von 0.01 bis 5.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Silikonmakromer und Organomonomer, eingesetzt werden. Wasserlöslicher Initiator und öllöslicher Initiator können als Gemisch oder getrennt voneinander zugegeben werden, und werden in einem Gewichtsverhältnis von wasserlöslichem zu öllöslichem
10 Initiator von 10 : 1 bis 1 : 10 eingesetzt, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 5.

Als Initiatoren werden einerseits wasserlösliche Initiatoren, deren Löslichkeit in Wasser unter Normalbedingungen > 10 Gew.-% beträgt, eingesetzt. Beispielsweise wasserlösliche, anorganische Peroxide wie Ammonium-, Natrium-, Kaliumperoxodisulfat oder Wasserstoffperoxid entweder alleine oder in Kombination mit Reduktionsmitteln wie Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Natriumformaldehydsulfoxylat oder Ascorbinsäure. Es können
15 auch wasserlösliche organische Peroxide, beispielsweise t-Butylhydroperoxid (TBHP), Cumolhydroperoxid, üblicherweise in Kombination mit Reduktionsmittel, eingesetzt werden, oder aber auch wasserlösliche Azoverbindungen.

25 Als öllösliche Initiatoren bezeichnet man solche, deren Löslichkeit in Wasser unter Normalbedingungen < 1 Gew.-% beträgt. Als Vertreter der Gruppe öllöslicher Initiatoren werden Initiatoren wie t-Butylperoxy-2-ethylhexanoat (TBPEH), t-Butylperoxypivalat (PPV), t-Butylperoxyneodecanoat (TBPND), Dibenzoylperoxid, t-Amylperoxypivalat (TAPPI), Di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat (EHPC), 1,1-Bis(t-Butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan und Di-(4-t-Butylcyclohexyl)peroxydicarbonat eingesetzt. Geeignete öllösliche Initiatoren sind auch Azoinitiatoren wie Azobisisobutyronitril (AIBN).
30

35 Bei der Copolymerisation mit gasförmigen Monomeren wie Ethylen und Vinylchlorid wird unter Druck gearbeitet, im allgemeinen zwischen 1 und 100 bar_{abs.}.

Zur Stabilisierung der Dispersion können anionische und nicht-ionische Emulgatoren sowie Schutzkolloide verwendet werden, wobei diese auch polymerisierbare Gruppen enthalten können.

5 Bevorzugt werden nichtionische oder anionische Emulgatoren eingesetzt, besonders bevorzugt eine Mischung aus nichtionischen und anionischen Emulgatoren. Als nichtionische Emulgatoren werden bevorzugt Kondensationsprodukte von Ethylenoxid oder Propylenoxid mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit
10 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkylphenolen oder linearen oder verzweigten Carbonsäuren von 8 bis 18 Kohlenstoffatomen eingesetzt, sowie Blockcopolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt. Geeignete anionische Emulgatoren sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfate, sowie
15 Sulfate oder Phosphate von Kondensationsprodukten des Ethylenoxides mit linearen oder verzweigten Alkylalkoholen und mit 3 bis 60 EO-Einheiten, Alkylphenole, und Mono- oder Diester der Sulfobernsteinsäure. Die Emulgatormenge beträgt 0.1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Organomomere und Silikonmakromere.
20

Gegebenenfalls können noch Schutzkolloide eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Schutzkolloide sind Polyvinylalkohole mit einem Gehalt von 75 bis 95 Mol-%, bevorzugt 84 bis 92 Mol-%, Vinylalkoholeinheiten; Poly-N-Vinylamide wie Polyvinylpyrrolidone; Polysaccharide wie Stärken, sowie Cellulosen und deren Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Derivate; synthetische Polymere wie Poly(meth)acrylsäure, Poly(meth)acrylamid. Ferner können auch Polyglykoether wie Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder gemischte Polyalkylenoxide mit Ethylenoxid- und Propylenoxid-Gruppen eingesetzt werden. Besonders bevorzugt wird der Einsatz der genannten Polyvinylalkohole. Bevorzugt wird auch der Einsatz von Polyalkylenoxiden, die mindestens eine, höchstens aber zwei polymerisierbare Gruppen wie z.B. die Vinyl- oder die Allyl-Gruppe besitzen. Die Schutzkolloide werden im allgemeinen in einer Menge von 0.1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Organomomere und Silikonmakromere, eingesetzt.
35

Gegebenenfalls können zur Steuerung des Molekulargewichts die üblichen Regler verwendet werden, beispielsweise Alkohole wie Isopropanol, Aldehyde wie Acetaldehyd, chlorhaltige Verbindungen, Mercaptane wie n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, Mercaptopropionsäure(ester). Zur Einstellung des pH-Wertes können bei der Herstellung der Dispersion pH-regulierende Verbindungen wie Natriumacetat oder Ameisensäure eingesetzt werden.

Die Polymerisation kann unabhängig vom Polymerisationsverfahren mit oder ohne Verwendung von Saatlatizes, unter Vorlage aller oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder unter teilweiser Vorlage und Nachdosierung der oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder nach dem Dosierverfahren ohne Vorlage durchgeführt werden. Die Silikonmakromere und Organomonomere können zur Herstellung der Dispersion alle vorgelegt werden (Batch-Prozess), oder es wird ein Teil der Silikonmakromere und Organomonomere vorgelegt und der Rest dosiert (Semibatch-Prozess). Der Anteil an wasserlöslichem und öllöslichem Initiator kann als Gemisch oder getrennt zugegeben werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der gesamte Anteil an Silikonmakromer und ein Teil der ethylenisch ungesättigten Organomonomere vorgelegt und die Polymerisation in Gegenwart eines öllöslichen Initiators gestartet, und anschließend der Restanteil des ethylenisch ungesättigten Organomonomers und der wasserlösliche Initiator zugegeben. Der Anteil an ethylenisch ungesättigtem Organomonomer in der Vorlage beträgt vorzugsweise 0 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%. Vorzugsweise wird der öllösliche Initiator ebenfalls komplett vorgelegt. Die Vorlage wird vorzugsweise bis zu einem Umsatz von 10 bis 100 %, besonders bevorzugt 30 bis 80 %, auspolymerisiert und danach die restlichen Monomeren zudosiert und mit Hilfe wasserlöslicher Initiatoren, die ebenfalls zudosiert werden, polymerisiert.

Die Emulgatoren und Schutzkolloide können zur Herstellung der Dispersion vorgelegt werden, oder zudosiert werden, oder es wird ein Teil vorgelegt und der Rest dosiert. Dabei können die oberflächenaktiven Substanzen auch allein oder als Voremulsion mit den Comonomeren dosiert werden.

Bei der Copolymerisation von gasförmigen Monomeren wie Ethylen wird die gewünschte Menge durch die Einstellung eines bestimmten Drucks eingebracht. Der Druck, mit dem das gasförmige Monomer eingebracht wird, kann anfangs auf einen bestimmten Wert eingestellt werden und sich während der Polymerisation abbauen, oder der Druck wird während der gesamten Polymerisation konstant gelassen. Letztere Ausführungsform ist bevorzugt.

Nach Abschluß der Polymerisation kann zur Restmonomerentfernung in Anwendung bekannter Methoden nachpolymerisiert werden, beispielsweise durch mit Redoxkatalysator initiierte Nachpolymerisation. Flüchtige Restmonomere und weitere flüchtige, nicht wässrige Bestandteile der Dispersion können auch mittels Destillation, vorzugsweise unter reduziertem Druck, und gegebenenfalls unter Durchleiten oder Überleiten von inerten Schlep gasen wie Luft, Stickstoff oder Wasserdampf entfernt werden.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen wässrigen Dispersionen haben einen Feststoffgehalt von 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 65 Gew.-%. Die Einstellung des Festgehaltes kann auch durch nachträgliche Zugabe von Wasser erfolgen, nachdem die Emulsionspolymerisation abgeschlossen wurde. Zur Herstellung von in Wasser redispergierbaren Polymerpulvern werden die wässrigen Dispersionen, gegebenenfalls nach Zusatz von Schutzkolloiden als Verdüsungshilfe, getrocknet, beispielsweise mittels Wirbelschichttrocknung, Gefriertrocknung oder Sprühtrocknung. Vorzugsweise werden die Dispersionen sprühgetrocknet. Die Sprühtrocknung erfolgt dabei in üblichen Sprühtrocknungsanlagen, wobei die Zerstäubung mittels Ein-, Zwei- oder Mehrstoffdüsen oder mit einer rotierenden Scheibe erfolgen kann. Die Austrittstemperatur wird im allgemeinen im

Bereich von 45°C bis 120°C, bevorzugt 60°C bis 90°C, je nach Anlage, Tg des Harzes und gewünschtem Trocknungsgrad, gewählt.

In der Regel wird die Verdüsungshilfe in einer Gesamtmenge von
5 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Bestandteile der Dispersion, eingesetzt. Geeignete Verdüsungshilfen sind die bereits genannten Schutzkolloide. Bei der Verdüsung hat sich vielfach ein Gehalt von bis zu 1.5 Gew.-% Antischaummittel, bezogen auf das Basispolymerisat, als günstig erwiesen. Zur
10 Verbesserung der Verblockungsstabilität kann das erhaltene Pulver mit einem Antiblockmittel (Antibackmittel), vorzugsweise bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht polymerer Bestandteile, ausgerüstet werden. Beispiele für Antiblockmittel sind Ca- bzw. Mg-Carbonat, Talk, Gips, Kieselsäure, Kaoline,
15 Silicate.

Mit der erfindungsgemäßen Vorgehensweise werden silikonhaltige Mischpolymerisate zugänglich, die sich durch eine vollständige oder nahezu vollständige Anknüpfung des Silikonanteils an den
20 organischen Anteil auszeichnen. Aus einem getrockneten Dispersionsfilm ist die Extraktion von freiem Silikonmakromer nicht mehr möglich oder nur sehr minimal. Die damit erhaltenen Dispersionen besitzen eine Reihe von Vorteilen: Vorteilhafte Teilchengrößenverteilung, Lagerstabilität, keine Phasentrennung,
25 kein Ausschwitzen des Silikons, keine Stippenbildung und eine exzellente Filmbildung. Es werden nicht schmierende Filme mit einer hohen Kohäsion und zum Teil - je nach Polymerisationsverfahren - hochelastischem mechanischen Verhalten erhalten.

30 Bevorzugt werden die nachfolgend genannten Zusammensetzungen der Mischpolymerisate:

Polymerisate von Vinylacetat mit Silikonmakromeren;
35 Vinylester-Copolymerisate von Vinylacetat mit weiteren Vinyl-estern wie Vinyllaurat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexansäure-ester, Vinylester einer alpha-verzweigten Carbonsäure, insbe-

sondere Versaticsäurevinylester (VeoVa9R, VeoVa10R) und Silikonmakromeren;

Vinylester-Ethylen-Copolymerisate, wie Vinylacetat-Ethylen-Copolymerisate, welche gegebenenfalls noch weitere Vinylester
5 wie Vinyllaurat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexansäureester, Vinylester einer alpha-verzweigten Carbonsäure, insbesondere Versaticsäurevinylester (VeoVa9R, VeoVa10R), oder Fumarsäure- oder Maleinsäurediester enthalten, mit Silikonmakromeren; Vinylester-Ethylen-Vinylchlorid-Copolymerisate, wobei als Vi-
10 nylester bevorzugt Vinylacetat und/oder Vinylpropionat und/oder ein oder mehrere copolymerisierbare Vinylester wie Vinyllaurat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexansäureester, Vinylester einer alpha-verzweigten Carbonsäure, insbesondere Versaticsäurevinylester (VeoVa9R, VeoVa10R), enthalten sind,
15 mit Silikonmakromeren;

Vinylester-Acrylsäureester-Copolymerisate mit Vinylacetat und/oder Vinyllaurat und/oder Versaticsäure-Vinylester und Acrylsäureester, insbesondere Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, welche gegebenenfalls noch Ethylen enthalten, mit Si-
20 likonmakromeren;

Acrylsäureester-Copolymerisate mit n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat mit Silikonmakromeren;

Methylmethacrylat-Copolymerisate mit Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat, und/oder 1,3-Butadien mit Silikonmakrome-
25 ren;

Styrol-1,3-Butadien-Copolymerisate und Styrol-(Meth)Acrylsäureester-Copolymerisate wie Styrol-Butylacrylat, Styrol-Methylmethacrylat-Butylacrylat oder Styrol-2-Ethylhexylacrylat mit Silikonmakromeren, wobei als Butylacrylat n-, iso-, tert-
30 Burylacrylat eingesetzt werden kann.

Am meisten bevorzugt werden Vinylester-Silikonmakromer-Copolymerisate, insbesondere Vinylacetat-Silikonmakromer-Copolymerisate; sowie Copolymerisate von Vinylacetat und Ethy-
35 len mit Silikonmakromeren, wobei der Silikonmakromeranteil sich von α,ω -Divinyl-Polydimethylsiloxan, α,ω -Di-(3-acryloxypropyl)-Polydimethylsiloxan oder α,ω -Di-(3-methacryloxypropyl)-Polydimethylsiloxan ableitet, und wobei jeweils zu-

sätzlich noch Hilfsmonomeranteile in den angegebenen Mengen enthalten sein können.

Die Mischpolymerisate in Form deren wässrigen Dispersionen und
5 in Wasser redispergierbaren Pulver eignen sich zur Anwendung
in Klebemitteln, Beschichtungsmitteln, auch als Schutzbe-
schichtung z.B. für Metalle, Folien, Holz oder Releasebe-
schichtung oder zur Papierbehandlung, z.B. im Tissue-Bereich,
als Bindemittel zur Verfestigung von Fasern oder anderen par-
10 tikulären Materialien. Sie können auch im Textilbereich zur
Textilbehandlung, Textilbeschichtung, Textilausrüstung oder
Textil-Finishing, sowie im Bereich Fabric Care eingesetzt wer-
den. Sie eignen sich auch als Modifizierungsmittel und als
Hydrophobierungsmittel. Sie können ferner im Bereich Polish
15 vorteilhaft eingesetzt werden. Darüberhinaus können die Dis-
persionen als Trennmittel verwendet werden. Geeignet sind sie
auch als Bindemittel im Baubereich für Anstrich-, Klebe- und
Beschichtungsmittel, beispielsweise in Fliesenklebern und
Vollwärmeschutzklebemittel, und insbesondere für die Anwendung
20 in emissionsarmen Kunststoffdispersionsfarben und Kunststoff-
dispersionsputzen, sowohl für den Innenbereich wie den Aussen-
bereich. Sie können aber auch als Additiv, z.B. bei Lacken
oder bei kosmetischen Formulierungen, wie Haarsprays, Cremes
oder Shampoos, verwendet werden.

25 Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung
der Erfindung, ohne diese in irgendeiner Weise einzuschränken.

Herstellung der Polymerdispersionen

30 Rohstoffe:

Genapol X050 und X060:

C₁₃-Oxoalkoholethoxylat mit 5 und 6 EO (Hersteller: Clariant).

35 PG A20-20:

Polyglykolether mit 20 EO (Ethylenoxid) und 20 PO (Propyleno-
xid), endgruppenfunktionalisiert mit einer Allylgruppe (Her-
steller: Clariant)

Texapon K12:

Na-Dodecylsulfat

Brüggolith:

Formaldehydnatriumsulfoxylat (Reduktionsmittel)

5 Polyvinylalkohol W25/140:

Polyvinylalkohol mit einer Viskosität von ca. 25 mPas (20°C, 4 %-ige Lösung, gemessen nach Höppler) und einer Verseifungszahl von 140 (mg KOH/g Polymer) (Hydrolysegrad 88 Mol-%). Hersteller: Wacker Specialties

10 PDMS-Mischung (Wacker Dehesive® 929):

Gemisch dreier Polydimethylsiloxane mit ca. 100 SiOMe₂-Einheiten, das 5 Gew.-% unfunktionalisiertes Polydimethylsiloxan, 20 Gew.-% α -monovinyl-funktionalisiertes Polydimethylsiloxan und 75 Gew.-% α,ω -divinyl-funktionalisiertes Polydimethylsiloxan

15 enthält.

VIPO 200, 300, 500:

Polydimethylsiloxane mit ca. 100, 133 und 177 SiOMe₂-

Wiederholungseinheiten, α,ω -Divinylfunktionalisiert. Hersteller: Wacker-Chemie GmbH

20

Vergleichsbeispiel 1: (kein öllöslicher Initiator)

In einem 20 Liter Druckautoklaven wurden 1.91 kg Wasser, 2.53 kg W 25/140 (Polyvinylalkohol, 10 %-ige wässrige Lösung), 96.06 g Genapol X 060 (100 %-ig), 10.94 g Texapon K12, 3.96 g Natriumacetat, 606.72 g Vinylacetat und 404.48 g PDMS-Mischung vorgelegt. Mit 10 %-iger Ameisensäure wurde auf pH = 5 eingestellt. Ferner wurden 10 ml Trilon B (EDTA; 2 %-ige wässrige Lösung) und 31 ml Eisenammonsulfat (1 %-ige Lösung) zugegeben. Der Kessel wurde auf 70°C aufgeheizt und es wurden 8 bar

30 Stickstoff aufgedrückt. Sobald sich der Reaktor im thermischen Gleichgewicht befand, wurde eine 5.8 %-ige Ammoniumpersulfatlösung (APS-Lösung) mit 42 g pro Stunde und eine 2.68 %-ige Natriumsulfitlösung mit 88 g pro Stunde eingefahren. 25 Minuten später wurde begonnen, eine Mischung von 2.43 kg Vinylacetat und 1.62 kg PDMS-Mischung mit einer Rate von 1010 g pro

35

Stunde zu dosieren (Monomerdosierung).

Gleichzeitig wurde eine Emulgatordosierung mit einer Dosiervleistung von 300 g pro Stunde eingefahren. Die Emulgatordosie-

rung enthielt 758.40 g Wasser, 384.26 g Genapol X 060, 15.86 g Natriumacetat und 43.76 g Texapon K12. Die Gesamtdosierzeit für die Monomerdosierung belief sich auf 4 Stunden, die Emulgatordosierung wurde ebenfalls auf 4 Stunden dosiert.

5 20 min nach dem Reaktionsbeginn wurde die APS-Dosierung auf 63 g pro Stunde, die Na-Sulfit-Dosierung auf 131 g pro Stunde erhöht.

Nach dem Ende der Monomerdosierung bzw. Emulgatordosierung wurde die APS- und Na-Sulfitdosierung noch 1 Stunde fortgesetzt. Nach dem Entspannen wurde die Dispersion zur Restmonomerminimierung mit Wasserdampf behandelt („gestrippt“) und anschließend mit Hydorol W konserviert.

Dispersionsanalysen:

15 Feststoffgehalt: 44.9 %. pH-Wert: 5.0; Brookfield-Viskosität 20 (Spindel 4): 860 mPas; MFT: 0°C; Glasübergangstemperatur Tg: 16.7°C; mittlere Teilchengröße: 422.3 nm (Nanosizer) Coulter: Dn 0.274; Dv 0.891; Oberfläche 14.0 m²

20 Soxhlet - Extraktion: Rückstand vollständig eingedampftes Eluat 2.14 g = 42.8 % (extrahiert aus 5 g eines getrockneten Dispersionsfilms).

Vergleichsbeispiel 2: (kein öllöslicher Initiator)

In einem 20 Liter Druckautoklaven wurden 1.29 kg Wasser, 2.67 kg W 25/140 (Polyvinylalkohol, 10 %-ige wässrige Lösung),
25 101.55 g Genapol X 050 (100 %-ig), 115.66 g Texapon K12 (10 %-ige wässrige Lösung), 4.19 g Natriumacetat, 641.34 g Vinylacetat und 427.56 g Polydimethylsiloxan (VIPO 300) vorgelegt. Mit 10 %-iger Ameisensäure wurde auf pH = 5 eingestellt. Ferner wurden 10 ml Trilon B (EDTA; 2 %-ige wässrige Lösung) und
30 31 ml Eisenammonsulfat (1 %-ige Lösung) zugegeben. Der Kessel wurde auf 70°C aufgeheizt und es wurden 8 bar Stickstoff aufgedrückt. Sobald sich der Reaktor im thermischen Gleichgewicht befand, wurde eine 5.8 %-ige Ammoniumpersulfatlösung (APS-Lösung) mit 84 g pro Stunde und eine 2.68 %-ige Natriumsulfitlösung mit 176 g pro Stunde eingefahren. 25 Minuten später
35 wurde begonnen, eine Mischung von 2.57 kg Vinylacetat und 1.71 kg VIPO 300 mit einer Rate von 2140 g pro Stunde zu dosieren (Monomerdosierung).

Gleichzeitig wurde eine Emulgatordosierung mit einer Dosierleistung von 625 g pro Stunde eingefahren. Die Emulgatordosierung enthielt 385.32 g Wasser, 406.18 g Genapol X 060, und 462.62 g Texapon K12 (10 %-ige wässrige Lösung). Die Gesamtdosierzeit für die Monomerdosierung und die Emulgatordosierungen beliefen sich auf 2 Stunden.

20 min nach dem Reaktionsbeginn wurde die APS-Dosierung auf 126 g pro Stunde, die Na-Sulfit-Dosierung auf 262 g pro Stunde erhöht.

Nach dem Ende der Monomerdosierung bzw. Emulgatordosierung wurde die APS- und Na-Sulfitdosierung noch 1 Stunde fortgesetzt. Nach dem Entspannen wurde die Dispersion zur Restmonomerminimierung mit Wasserdampf behandelt („gestrippt“) und anschließend mit Hydorol W konserviert.

Dispersionsanalysen:

Feststoffgehalt: 50.5 %, pH-Wert: 5.3; Brookfield-Viskosität 20 (Spindel 4): 1040 mPas; MFT: 0°C; Glasübergangstemperatur Tg: 18.4°C; mittlere Teilchengröße: 452.5 nm (Nanosizer) Coulter: Dn 0.124; Dv 1.697; Oberfläche 14.7 m²

Soxhlet - Extraktion: Rückstand vollständig eingedampftes Eluat 1.94 g = 38.8 % (extrahiert aus 5 g eines getrockneten Dispersionsfilms).

Vergleichsbeispiel 3: (nur öllöslicher Initiator; Batch-Fahrweise, keine Dosierungen)

In einem 20 Liter Druckautoklaven wurden 3.61 kg Wasser, 2.54 kg W 25/140 (Polyvinylalkohol, 10 %-ige wässrige Lösung), 481.67 g Genapol X 050 (100 %ig), 54.86 g Texapon K12 (100 %ig), 3.98 g Natriumacetat, 3.04 kg Vinylacetat und 2.03 kg PDMS-Mischung vorgelegt. In der Vorlage befanden sich ferner 21.35 g Tert. Butylperneodecanoat (Trigonox 23, TBPND, 95 %-ig in Aliphaten) und 13.52 g Di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat (EHPC; 75 %-ig in Aliphaten). Mit 10 %-iger Ameisensäure wurde auf pH = 5 eingestellt. Ferner wurden 10 ml Trilon B (EDTA; 2 %-ige wässrige Lösung) und 31 ml Eisenammonsulfat (1 %-ige Lösung) zugegeben. Der Kessel wurde zum Start der Polymerisation zunächst auf 45°C aufgeheizt. Nach 2 h wurde auf 50°C aufge-

heizt. Nach weiteren 2 h wurde die Temperatur auf 55°C erhöht und 2 h lang gehalten.

Nach dem Abkühlen und Entspannen wurde die Dispersion zur Restmonomerminimierung mit Wasserdampf behandelt („gestrippt“) und anschließend mit Hydorol W konserviert.

Dispersionsanalysen:

Feststoffgehalt: 46.1 %, pH-Wert: 5.3; Brookfield-Viskosität 20 (Spindel 4): 2690 mPas; MFT: 0°C; Glasübergangstemperatur Tg: 15.6°C; mittlere Teilchengröße: 678.7 nm (Nanosizer) Coulter: Dn 0.0995; Dv 12.67; Oberfläche 3.83 m²

Soxhlet - Extraktion: nicht durchgeführt.

Die Dispersion war instabil und zeigte innerhalb 24 Stunden Phasenseparation!

Beispiel 4: (Kombination öl-/wasserlöslicher Initiator)

In einem 20 Liter Druckautoklaven wurden 1.17 kg Wasser, 2.78 kg W 25/140 (Polyvinylalkohol, 10 %-ige Lösung), 47.33 g Genapol X 050 (100 %-ig), 120.5 g Texapon K12 (10 %-ige wässrige Lösung), 4.37 g Natriumacetat, 556.83 g Vinylacetat, 2230 g VIPO 300 und 41.03 g Trigonox 23 (Tertiärbutylperoxyneodecanat, TBPND, 95 %ig in Aliphaten - öllöslicher Initiator) vorgelegt. Mit 10 %-iger Ameisensäure wurde auf pH = 5 eingestellt. Ferner wurden 10 ml Trilon B (EDTA; 2 %-ige wässrige Lösung) und 31 ml Eisenammonsulfat (1 %-ige Lösung) zugegeben. Der Kessel wurde auf 70°C aufgeheizt und es wurden 8 bar Stickstoff aufgedrückt. Die Vorlage wurde 30 min anpolymerisiert. Nach diesen 30 min wurde eine 11.2 %-ige tert.-Butylhydroperoxid (TBHP-Lösung) mit 116 g pro Stunde und eine 2.0 %-ige Brüggolitlösung mit 326 g pro Stunde eingefahren. Gleichzeitig wurde begonnen, 2.78 kg Vinylacetat mit einer Rate von 1390 g pro Stunde zu dosieren (Monomerdosierung).

Direkt anschließend wurden die zwei Emulgatordosierungen eingefahren. Die Texapondosierung enthielt 111.37 g Wasser, und 481.99 g Texapon K12 (10 %-ige wässrige Lösung) und wurde mit einer Rate von 297 g/h dosiert. Die Genapoldosierung enthielt 189.32 g Genapol X050 (100 %-ig) und wurde mit einer Rate von 95 g/h dosiert. Die Gesamtdosierzeit für die Monomerdosierung und die Emulgatordosierungen beliefen sich auf 2 Stunden.

Nach dem Ende der Monomerdosierung bzw. Emulgatordosierung wurde die TBHP- und Brüggolitdosierung noch 1 Stunde fortgesetzt. Nach dem Entspannen wurde die Dispersion zur Restmonomerminimierung mit Wasserdampf behandelt („gestrippt“) und anschließend mit Hydorol W konserviert.

Dispersionsanalysen:

Feststoffgehalt: 48.4 %, pH-Wert: 5.5; Brookfield-Viskosität 20 (Spindel 4): 6040 mPas; MFT: nicht ermittelt; Glasübergangstemperatur Tg: 24.5 °C; mittlere Teilchengröße: 643.2 nm (Nanosizer) Coulter: Dn 0.105; Dv 2.790; Oberfläche 9.37 m²; Soxhlet - Extraktion: Rückstand vollständig eingedampftes Eluat 0.44 g = 8.8 % (extrahiert aus 5 g eines getrockneten Dispersionsfilms). 1H-NMR des getrockneten Extrakts: Die Bestandteile sind hauptsächlich Aliphaten (Phlegmatisierungsmittel des Initiators und Initiatorbruchstücke), Schutzkolloid und Emulgator. Es wurde nur eine minimale Menge an Silikon gefunden.

Exzellente Filmeigenschaften (kein Schmieren und Ausschwitzen von Silikon; Dispersionsfilm hat elastische Eigenschaften).

Beispiel 5: (Dosiervariante während der Anpolymerisation; Kombination öl-/wasserlöslicher Initiator)

In einem 20 Liter Druckautoklaven wurden 974.0 g Wasser, 2.32 kg W 25/140 (Polyvinylalkohol, 10 %-ige Lösung), 39.36 g Genapol X 050, 100.2 g Texapon K12 (10 %-ige wässrige Lösung), 3.63 g Natriumacetat, 1850 g VIPO 300 und 68.24 g Trigonox 23 (Tertiärbutylperoxyneodecanoat, TBPND, 95 %-ig in Aliphaten - öllöslicher Initiator) vorgelegt. Mit 10 %-iger Ameisensäure wurde auf pH = 5 eingestellt. Ferner wurden 10 ml Trilon B (EDTA; 2 %-ige wässrige Lösung) und 31 ml Eisenammonsulfat (1 %-ige Lösung) zugegeben. Der Kessel wurde auf 70°C aufgeheizt und es wurden 8 bar Stickstoff aufgedrückt. Bei Erreichen der 70°C wurde begonnen, 463.1 g Vinylacetat innerhalb einer halben Stunde zuzudosieren. Nach einer weiteren Anpolymerisationszeit von einer halben Stunde wurden 2320 g Vinylacetat (Monomerdosierung) mit einer Rate von 925 g/h dosiert. Die Gesamtdosierzeit der Monomerdosierung belief sich auf 150 min. 30 min nach Dosierbeginn der Monomerdosierung wurde eine 11.2

%-ige tert.-Butyl-hydroperoxid (TBHP-Lösung) mit 97 g pro Stunde und eine 2.0 %-ige Brüggolithlösung mit 271 g pro Stunde eingefahren.

Direkt anschließend wurden die zwei Emulgatordosierungen eingefahren. Die Texapondosierung enthielt 92.6 g Wasser und 400.8 g Texapon K12 (10 %-ige wässrige Lösung) und wurde mit einer Rate von 247 g/h dosiert. Die Genapoldosierung enthielt 157.44 g Genapol X050 (100 %-ig) und wurde mit einer Rate von 79 g/h dosiert. Die Gesamtdosierzeit für die Emulgatordosierungen beliefen sich auf 2 Stunden.

Nach dem Ende der Emulgatordosierung wurde die TBHP- und Brüggolitdosierung noch 1 Stunde fortgesetzt. Nach dem Entspannen wurde die Dispersion zur Restmonomerminimierung mit Wasserdampf behandelt („gestrippt“) und anschließend mit Hydro-
rol W konserviert.

Dispersionsanalysen:

Feststoffgehalt: 45.8 %, pH-Wert: 5.1; Brookfield-Viskosität 20 (Spindel 4): 1800 mPas; MFT: 0°C; Glasübergangstemperatur Tg: 21.0 °C; mittlere Teilchengröße: 1153.8 nm (Nanosizer)

Coulter: Dn 0.0979; Dv 3.834; Oberfläche 5.93 m²;

Soxhlet - Extraktion: Rückstand vollständig eingedampftes Eluat 0.32 g = 5.4 % (extrahiert aus 5 g eines getrockneten Dispersionsfilms). 1H-NMR des getrockneten Extrakts: Die Bestandteile sind hauptsächlich Aliphaten (Phlegmatisierungsmittel des Initiators und Initiatorbruchstücke), Schutzkolloid und Emulgator. Es wurde nur eine verschwindend geringe Menge an Silikon gefunden, d.h. das gesamte Silikonmakromer ist praktisch einpolymerisiert.

Exzellente Filmeigenschaften (kein Schmieren und Ausschwitzen von Silikon; Dispersionsfilm hat elastische Eigenschaften).

Beispiel 6: (mit PEG-PPG-Allylether)

In einem 20 Liter Druckautoklaven wurden 1.16 kg Wasser, 2.77 kg W 25/140 (Polyvinylalkohol 10 %-ige Lösung), 47.07 g Genapol X 050 (100 %-ig), 119.84 g Texapon K12 (10 %-ige wässrige Lösung), 4.34 g Natriumacetat, 553.77 g Vinylacetat, 2220 g VIPO 300, 50.39 g Polyglycol A20-20 (100 %g, Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Allylether) und 41.03 g Trigonox 23 (Tertiär-

butylperoxyneodecanoat, TBPND, 95 %-ig in Aliphaten - öllöslicher Initiator) vorgelegt. Mit 10 %-iger Ameisensäure wurde auf pH = 5 eingestellt. Ferner wurden 10 ml Trilon B (EDTA; 2 %-ige wässrige Lösung) und 31 ml Eisenammonsulfat (1 %-ige Lösung) zugegeben. Der Kessel wurde auf 70°C aufgeheizt und es wurden 8 bar Stickstoff aufgedrückt. Die Vorlage wurde 30 min anpolymerisiert. Nach diesen 30 min wurde eine 11.2 %-ige tert. Butylhydroperoxid (TBHP-Lösung) mit 116 g pro Stunde und eine 2.0 %-ige Brüggolittlösung mit 326 g pro Stunde eingefahren. Gleichzeitig wurde begonnen, eine Mischung aus 2.49 kg Vinylacetat und 226.49 g Polyglycol A20-20 (Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Allylether) mit einer Rate von 1360 g pro Stunde zu dosieren (Monomerdosierung).

Direkt anschließend wurden die zwei Emulgatordosierungen eingefahren. Die Texapondosierung enthielt 110.75 g Wasser und 479.35 g Texapon K12 (10 %-ige wässrige Lösung) und wurde mit einer Rate von 296 g/h dosiert. Die Genapoldosierung enthielt 188.3 g Genapol X050 und wurde mit einer Rate von 95 g/h dosiert. Die Gesamtdosierzeit für die Monomerdosierung und die Emulgatordosierungen beliefen sich auf 2 Stunden.

Nach dem Ende der Monomerdosierung bzw. Emulgatordosierung wurde die TBHP- und Brüggolithdosierung noch 1 Stunde fortgesetzt. Nach dem Entspannen wurde die Dispersion zur Restmonomerminimierung mit Wasserdampf behandelt („gestrippt“) und anschließend mit Hydrol W konserviert.

Dispersionsanalysen:

Feststoffgehalt: 48.8 %, pH-Wert: 5.0; Brookfield-Viskosität 20 (Spindel 4): 30850 mPas; MFT: 0°C; Glasübergangstemperatur Tg: 9.7 °C; mittlere Teilchengröße: 508.3 nm (Nanosizer) Coulter: Dn 0.0962; Dv 11.50; Oberfläche 4.7 m²;

Soxhlet - Extraktion: Rückstand vollständig eingedampftes Eluat 0.355 g = 7.1 % (extrahiert aus 5 g eines getrockneten Dispersionsfilms). Exzellente Filmeigenschaften (kein Schmieren und Ausschwitzen von Silikon; Dispersionsfilm hat elastische Eigenschaften).

Vergleichsbeispiel 7: (ohne Silikonmakromer)

Wie Beispiel 6 jedoch ohne VIPO 300, d.h. die Polymerisation wurde ohne ein Silikonmakromer durchgeführt.

Dispersionsanalysen:

5 Feststoffgehalt: 48.1 %, pH-Wert: 5.5; Brookfield-Viskosität 20 (Spindel 4): 1240 mPas; MFT: nicht ermittelt; Glasübergangstemperatur Tg: 13.4°C; mittlere Teilchengröße: 1094.1 nm (Nanosizer) Coulter: Dn 0.106; Dv 3.322; Oberfläche 6.06 m².
Soxhlet - Extraktion: Rückstand vollständig eingedampftes Eluat 0.30 g = 6.0 % (extrahiert aus 5 g eines getrockneten Dispersionsfilms).
10

Beispiel 8: (funktionelles Comonomer)

Wie Beispiel 6 jedoch mit NMA (N-Methylolacrylamid). 57.08 g NMA wurden in die Vorlage gegeben, 228.34 g NMA wurden mit der
15 Texapondosierung zudosiert. Als Silikonmakromer wurde VIPO 200 anstelle VIPO 300 verwendet.

Das Endprodukt mit einem Festgehalt von 47.0 % hatte eine Viskosität (Brookfield 20, Spindel 6) von 25800 mPas.

Nach dem Verdünnen mit Wasser auf 29.7 % stellte sich eine
20 Brookfield-Viskosität 20 (Spindel 2) von 204 mPas ein.

Dispersionsanalysen:

Feststoffgehalt: 29.7 %, pH-Wert: 6.1; Brookfield-Viskosität 20 (Spindel 2): 204 mPas; MFT: nicht ermittelt; Glasübergangstemperatur Tg: 5.65°C; mittlere Teilchengröße: 1118.0 nm (Nanosizer) Coulter: Dn 4.554; Dv 6.010; Oberfläche 1.11 m².
25 Soxhlet - Extraktion: Rückstand vollständig eingedampftes Eluat 0.495 g = 9.9 % (extrahiert aus 5 g eines getrockneten Dispersionsfilms).

30 Beispiel 9: (funktionelles Comonomer)

Wie Beispiel 6 jedoch mit 55.24 g Acrylsäure (11.05 g in der Vorlage, 44.19 g in der Monomerdosierung). Als Silikonmakromer wurde VIPO 200 anstelle VIPO 300 verwendet.

Dispersionsanalysen:

35 Feststoffgehalt: 48.6 %, pH-Wert: 5.4; Brookfield-Viskosität 20 (Spindel 2): 9600 mPas; MFT: 1°C; Glasübergangstemperatur Tg: nicht ermittelt; mittlere Teilchengröße: 322.0 nm (Nanosizer); Coulter: Dn 0.102; Dv 43.45; Oberfläche 6.06 m².

Soxhlet - Extraktion: Rückstand vollständig eingedampftes Eluat 0.485 g = 9.7 % (extrahiert aus 5 g eines getrockneten Dispersionsfilms).

5 Beispiel 10: (Vinylacetat-Ethylen-Mischpolymerisat)

In einem 20 Liter Druckautoklaven wurden 1.68 kg Wasser, 2.43 kg W 25/140 (Polyvinylalkohol, 10 %-ige Lösung), 41.24 g Genapol X 050 (100 %-ig), 105.0 g Texapon K12 (10 %-ige wässrige Lösung), 3.80 g Natriumacetat, 485.2 g Vinylacetat, 1940 g VI-
10 PO 300 und 35.75 g Trigonox 23 (Tertiärbutylperoxyneodecanoat, TBPND, 95 %-ig in Aliphaten) vorgelegt. Mit 10 %-iger Ameisensäure wurde auf pH = 5 eingestellt. Ferner wurden 10 ml Trilon B (EDTA; 2 %-ige wässrige Lösung) und 31 ml Eisenammonsulfat (1 %-ige Lösung) zugegeben. Der Kessel wurde auf 70°C aufge-
15 heizt und es wurden 20 bar Ethylen aufgedrückt, dieser Druck wurde bis zum Dosierende der Monomerdosierung gehalten. Die Vorlage wurde 30 min anpolymerisiert. Nach diesen 30 min wurde eine 11.2 %-ige tert.-Butyl-hydroperoxid (TBHP-Lösung) mit 96 g pro Stunde und eine 2.0 %-ige Brüggolitleösung mit 269 g pro
20 Stunde eingefahren. Gleichzeitig wurde begonnen 2.43 kg Vinylacetat mit einer Rate von 1215 g pro Stunde zu dosieren (Monomerdosierung).

Direkt anschließend wurden die zwei Emulgatordosierungen eingefahren. Die Texapondosierung enthielt 97.04 g Wasser, und
25 419.99 g Texapon K12 (10 %-ige wässrige Lösung) und wurde mit einer Rate von 259 g/h dosiert. Die Genapoldosierung enthielt 164.97 g Genapol X050 (100 %-ig) und wurde mit einer Rate von 83 g/h dosiert. Die Gesamtdosierzeit für die Monomerdosierung und die Emulgatordosierungen beliefen sich auf 2 Stunden.

30 Nach dem Ende der Monomerdosierung bzw. Emulgatordosierung wurde die TBHP- und Brüggolitleosung noch 1 Stunde fortgesetzt. Nach dem Entspannen wurde die Dispersion zur Restmonomerminimierung mit Wasserdampf behandelt („gestrippt“) und anschließend mit Hydorol W konserviert.

35 Das Endprodukt mit einem Festgehalt von 48.0 % hatte eine Viskosität (Brookfield 20, Spindel 6) von 36600 mPas.

Nach dem Verdünnen mit Wasser auf 34.6 % stellte sich eine Brookfield-Viskosität 20 (Spindel 2) von 810 mPas ein.

Dispersionsanalysen:

Feststoffgehalt: 34.6 %, pH-Wert: 5.7; Brookfield-Viskosität 20 (Spindel 4): 810 mPas; MFT: 0°C; Glasübergangstemperatur Tg: -1.3 °C; mittlere Teilchengröße: 670.6 nm (Nanosizer);
5 Coulter: Dn 0.139; Dv 1.151; Oberfläche 14.9 m²;
Soxhlet - Extraktion: Rückstand vollständig eingedampftes Eluat 0.30 g = 6.0 % (extrahiert aus 5 g eines getrockneten Dispersionsfilms). 1H-NMR des getrockneten Extrakts: Die Bestandteile sind hauptsächlich Aliphaten (Phlegmatisierungsmittel
10 des Initiators und Initiatorbruchstücke), Schutzkolloid und Emulgator. Es wurde kein Silikon gefunden, d.h. das gesamte Silikonmakromer ist einpolymerisiert.
Exzellente Filmeigenschaften (kein Schmieren und Ausschwitzen von Silikon; Dispersionsfilm hat elastische und aufgrund der
15 niedrigen Tg leicht klebende Eigenschaften).

Anwendungstechnischer Test (Soxhlet Extraktion):

Von den Dispersionen wurde jeweils ein Film aufgezogen und vollständig getrocknet. Von diesen Filmen wurden jeweils exakt
20 5.0 g entnommen und in eine Soxhlet-Extraktionsapparatur gegeben. Als Extraktionsmittel wurden 50 g Cyclohexan verwendet. Cyclohexan ist ein sehr gutes Lösungsmittel für Silikone und vermag freies Silikon aus einem Dispersionsfilm vollständig herauszuextrahieren. Die Soxhlet-Extraktion wurde 8 h lang unter Rückfluß betrieben. Nach der Extraktion wurde das gesammelte Eluat (mit den aus den Dispersionsfilmen extrahierten Bestandteilen) im Rotationsdampfer vollständig eingedampft.
25 Der Rückstand wurde bei Bedarf mit Hilfe der 1H-NMR-Spektroskopie auf seine Zusammensetzung geprüft.
30 Der Rückstand des Eluats wurde auf die Masse des getrockneten Dispersionsfilm, der extrahiert wurde, bezogen (hier 5.0 g) und es wurde der Prozentwert berechnet.

Fazit: Je höher der extrahierbare Anteil in % aus einem Dispersionsfilm ist, desto weniger Silikonmakromer wurde bei der
35 Emulsionspolymerisation angeknüpft.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst:

Auswertung der Versuchsergebnisse:

Die Vergleichsbeispiele V1 und V2 zeigen, dass mit dem ausschließlichen Einsatz von wasserlöslichen Initiatoren eine ungenügende Anknüpfung der Silikonmakromeren an organisches Monomer bei der Emulsionspolymerisation erfolgt. Bei der Extraktion können hier aus einem getrockneten Dispersionsfilm weit mehr als 30 % herausgewaschen werden. Die ¹H-NMR-Spektroskopie belegt, dass es sich bei den extrahierbaren Bestandteilen hierbei zum größten Teil um freies Silikonmakromer handelt. Vergleichsbeispiel V3 zeigt, dass sich bei der Verwendung von ausschließlich öllöslichen Initiatoren eine ungenügende Stabilität der Dispersion einstellt. In diesem Fall ergab sich nach kurzer Zeit eine Phasenseparation.

Bei den Beispielen 4 und 6, sowie 8 und 10 wurde mit einer Kombination von wasserlöslichen und öllöslichen Initiatoren gearbeitet. Aus den Filmen dieser Dispersionen konnte nur eine geringe Menge an Bestandteilen extrahiert werden, die auf unter 10 % belief. Damit ist bewiesen, dass mit dieser erfindungsgemäßen Vorgehensweise eine sehr effektive Anknüpfung von Silikonmakromeren an organisches Monomer bei der Emulsionspolymerisation möglich wird.

Der Vergleich von Beispiel 4 mit Beispiel 5 belegt, dass mit der Erhöhung des Anteils an öllöslichem Initiator (von 0.7 bei Bsp. 4, auf 1.4 T. bei Beispiel 5) eine effektivere und vollständigere Copolymerisation von Silikonmakromeren mit organischen Monomeren ermöglicht wird. So waren bei dem Film der Dispersion aus Bsp. 5 nur 5.4 % extrahierbar, während sich die extrahierbaren Bestandteile bei dem Film der Dispersion aus Bsp. 4 auf 8.8 % beliefen.

Auch bei der Anwesenheit von Hilfsmonomeren, polymerisierbaren Emulgatoren oder Schutzkolloiden wird mit der Kombination von öl- und wasserlöslichen Initiatoren eine sehr gute Copolymerisation bzw. eine sehr gute Anknüpfung von Silikonmakromeren mit organischen Monomeren bei der Emulsionspolymerisation erzielt, was die Beispiele 6, 8 und 9 belegen.

Bei den Blindwerten ohne Silikonmakromer konnten bei Vergleichsbeispiel V7 6.0 % an Bestandteilen aus den Dispersionsfilmen extrahiert werden. Hier wurden Emulgatoren, Schutzkolloide, Initiatorbruchstücke und Phlegmatisierungsmittel (z.B.

Aliphaten des Initiators) extrahiert, was mit der ^1H -NMR-Spektroskopie am getrockneten Rückstand nachgewiesen wurde. Das ^1H -NMR-Spektrum lieferte bei dem getrockneten Rückstand des Eluats nach der Extraktion in diesen Fällen keinerlei Hin-
 5 weise auf freies Silikon. Auch bei Bsp. 5 war praktisch das gesamte Silikonmakromer copolymerisiert, und bei den anderen Beispielen lag nur eine minimale Menge freies Silikonmakromer vor. Dies dokumentiert erneut die hervorragende Copolymerisa-
 10 tion der Silikonmakromeren mit organischen Monomeren mit dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Tabelle 1:

Beispiel	H ₂ O-lösl. Initiator	Öllösl. Initiator	Silikonanteil [T]	Hilfs/Co- monomer [T]	Extrakt [%]
V1	+	-	40 DEH 929	-	42.8
V2	+	-	40 VIPO 300	-	38.8
V3	-	+	40 DEH 929	-	instabil
4	+	+	40 VIPO 300	-	8.8
5	+	+	40 VIPO 300	-	5.4
6	+	+	40 VIPO 300	5 PG A-20	7.1
V7	+	+	0	10 PG A-20	6.0
8	+	+	40 VIPO 200	3 NMA	9.9
9	+	+	40 VIPO 200	1 Acrylsäure	9.7
10	+	+	40 VIPO 300	15 Ethylen	6.0

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von silikonhaltigen Mischpolymerisaten aus ethylenisch ungesättigtem Organomonomer und
5 Silikonmakromer in Form deren wässrigen Polymerdispersionen oder in Wasser redispersgierbaren Polymerpulvern mittels radikalisch initiierteter Polymerisation in wässrigem Medium und gegebenenfalls Trocknung der damit erhältlichen Polymerdispersion, dadurch gekennzeichnet, dass
10 die Polymerisation in Gegenwart von wasserlöslichem Initiator und öllöslichem Initiator durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
15 der Anteil an Silikonmakromer und ein Teil der ethylenisch ungesättigten Organomomere vorgelegt wird und die Polymerisation in Gegenwart eines öllöslichen Initiators gestartet wird, und anschließend der Restanteil des ethylenisch ungesättigten Organomonomers und der wasserlösliche Initiator zugegeben werden.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorlage bis zu einem Umsatz von 10 bis 100 % auspolymerisiert wird, danach die restlichen Monomeren zudosiert werden und mit wasserlöslichem Initiator, der ebenfalls
25 zudosiert wird, polymerisiert werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als ethylenisch ungesättigte Organomomere ein oder mehrere Monomere eingesetzt werden, aus der Gruppe umfassend
30 Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Vinylaromaten, Olefine, Diene und Vinylhalogenide.
- 35 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Silikonmakromere ein oder mehrere eingesetzt werden, aus der Gruppe umfassend lineare, verzweigte und cyclische Silikone mit mindestens 10 Siloxanwiederholungsein-

heiten und mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren funktionellen Gruppe.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
5 dass als Silikonmakromere ein oder mehrere eingesetzt werden, aus der Gruppe umfassend Silikone mit der allgemeinen Formel $R^1_a R_{3-a} SiO(SiR_2O)_n SiR_{3-a} R^1_a$, wobei R gleich oder verschieden ist, und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten, Alkylrest oder Alkoxyrest mit jeweils 1 bis
10 18 C-Atomen bedeutet, R^1 eine polymerisierbare Gruppe bedeutet, a 0 oder 1 ist, und n = 10 bis 1000 beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass
15 Vinylacetat oder ein Gemisch aus Vinylacetat und Ethylen mit einem Silikonmakromer aus der Gruppe umfassend α,ω -Divinyl-Polydimethylsiloxan, α,ω -Di-(3-acryloxypropyl)-Polydimethylsiloxan und α,ω -Di-(3-methacryloxypropyl)-Polydimethylsiloxan copolymerisiert wird.
- 20 8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere Hilfsmonomere aus der Gruppe umfassend vorvernetzende oder nachvernetzende Comonomere eingesetzt werden.
- 25 9. Verwendung der Verfahrensprodukte aus Anspruch 1 bis 8 in Klebemitteln, Beschichtungsmitteln, und als Bindemittel zur Verfestigung von partikulären Materialien.
- 30 10. Verwendung der Verfahrensprodukte aus Anspruch 1 bis 8 als Modifizierungsmittel, Hydrophobierungsmittel, Poliermittel, Trennmittel, sowie als Additiv in Lacken und kosmetischen Formulierungen.
- 35 11. Verwendung der Verfahrensprodukte aus Anspruch 1 bis 8 zur Textilbehandlung, Textilbeschichtung, Textilausrüstung oder Textil-Finishing, sowie im Bereich Fabric Care.

12. Verwendung der Verfahrensprodukte aus Anspruch 1 bis 8 als als Bindemittel im Baubereich für Anstrich-, Klebe- und Beschichtungsmittel.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern	Application No
PCT, nr 2005/002271	

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08F283/12 C08F290/06 C08F290/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 758 425 A (HEISKEL E,DT ET AL) 11 September 1973 (1973-09-11) column 3, lines 14-46; example 1 -----	1
X	US 3 985 824 A (LEDERER ET AL) 12 October 1976 (1976-10-12) abstract example 2 -----	1
A	EP 0 614 924 A (SHOWA HIGHPOLYMER CO., LTD; SHOWA HIGHPOLYMER) 14 September 1994 (1994-09-14) abstract page 9, lines 26-33; claim 1; examples 1-4 ----- -/--	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 May 2005

Date of mailing of the international search report

09/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clement, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern ☐ ☒ International Application No
PCT/EP2005/002271

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 5 686 531 A (ENGELKE ET AL) 11 November 1997 (1997-11-11) column 6, lines 28-30 - column 10, line 62; claim 8 column 11, line 19; examples A1-A8 -----</p>	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern il Application No
PCT/EP2005/002271

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3758425	A	11-09-1973	DE 2056217 A1	25-05-1972
			AT 312294 B	27-12-1973
			AU 452254 B2	29-08-1974
			AU 3568371 A	24-05-1973
			BE 775345 A1	16-05-1972
			CA 977100 A1	28-10-1975
			CH 561241 A5	30-04-1975
			FR 2114695 A5	30-06-1972
			GB 1334150 A	17-10-1973
			IT 940600 B	20-02-1973
			NL 7115511 A	18-05-1972
			SE 368019 B	17-06-1974
US 3985824	A	12-10-1976	DE 2410918 A1	25-09-1975
			AT 333503 B	25-11-1976
			AT 174075 A	15-03-1976
			AU 7881775 A	09-09-1976
			BE 826428 A1	08-09-1975
			CA 1051582 A1	27-03-1979
			DK 91275 A , B,	08-09-1975
			FR 2263260 A1	03-10-1975
			GB 1494759 A	14-12-1977
			IE 40754 B1	15-08-1979
			IT 1033434 B	10-07-1979
			JP 50122589 A	26-09-1975
			JP 58053006 B	26-11-1983
			LU 71969 A1	28-01-1977
			NL 7502407 A , B	09-09-1975
EP 0614924	A	14-09-1994	JP 2666030 B2	22-10-1997
			JP 6100634 A	12-04-1994
			DE 69315551 D1	15-01-1998
			DE 69315551 T2	16-04-1998
			EP 0614924 A1	14-09-1994
			US 5594067 A	14-01-1997
			WO 9406838 A1	31-03-1994
US 5686531	A	11-11-1997	DE 4119857 A1	24-12-1992
			AT 132890 T	15-01-1996
			BR 9206159 A	10-10-1995
			CA 2110037 A1	23-12-1992
			DE 59205035 D1	22-02-1996
			DK 589913 T3	20-05-1996
			WO 9222615 A1	23-12-1992
			EP 0589913 A1	06-04-1994
			ES 2085625 T3	01-06-1996
			JP 6503378 T	14-04-1994
			JP 7116401 B	13-12-1995
			US 5691419 A	25-11-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/002271

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F283/12 C08F290/06 C08F290/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 758 425 A (HEISKEL E,DT ET AL) 11. September 1973 (1973-09-11) Spalte 3, Zeilen 14-46; Beispiel 1	1
X	US 3 985 824 A (LEDERER ET AL) 12. Oktober 1976 (1976-10-12) Zusammenfassung Beispiel 2	1
A	EP 0 614 924 A (SHOWA HIGHPOLYMER CO., LTD; SHOWA HIGHPOLYMER) 14. September 1994 (1994-09-14) Zusammenfassung Seite 9, Zeilen 26-33; Anspruch 1; Beispiele 1-4	1-12

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Mai 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/06/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Clement, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 5 686 531 A (ENGELKE ET AL) - 11. November 1997 (1997-11-11) Spalte 6, Zeilen 28-30 – Spalte 10, Zeile 62; Anspruch 8 Spalte 11, Zeile 19; Beispiele A1-A8 -----</p>	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP2005/002271

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3758425 A	11-09-1973	DE 2056217 A1	25-05-1972
		AT 312294 B	27-12-1973
		AU 452254 B2	29-08-1974
		AU 3568371 A	24-05-1973
		BE 775345 A1	16-05-1972
		CA 977100 A1	28-10-1975
		CH 561241 A5	30-04-1975
		FR 2114695 A5	30-06-1972
		GB 1334150 A	17-10-1973
		IT 940600 B	20-02-1973
		NL 7115511 A	18-05-1972
		SE 368019 B	17-06-1974
US 3985824 A	12-10-1976	DE 2410918 A1	25-09-1975
		AT 333503 B	25-11-1976
		AT 174075 A	15-03-1976
		AU 7881775 A	09-09-1976
		BE 826428 A1	08-09-1975
		CA 1051582 A1	27-03-1979
		DK 91275 A , B,	08-09-1975
		FR 2263260 A1	03-10-1975
		GB 1494759 A	14-12-1977
		IE 40754 B1	15-08-1979
		IT 1033434 B	10-07-1979
		JP 50122589 A	26-09-1975
		JP 58053006 B	26-11-1983
		LU 71969 A1	28-01-1977
		NL 7502407 A , B	09-09-1975
EP 0614924 A	14-09-1994	JP 2666030 B2	22-10-1997
		JP 6100634 A	12-04-1994
		DE 69315551 D1	15-01-1998
		DE 69315551 T2	16-04-1998
		EP 0614924 A1	14-09-1994
		US 5594067 A	14-01-1997
		WO 9406838 A1	31-03-1994
US 5686531 A	11-11-1997	DE 4119857 A1	24-12-1992
		AT 132890 T	15-01-1996
		BR 9206159 A	10-10-1995
		CA 2110037 A1	23-12-1992
		DE 59205035 D1	22-02-1996
		DK 589913 T3	20-05-1996
		WO 9222615 A1	23-12-1992
		EP 0589913 A1	06-04-1994
		ES 2085625 T3	01-06-1996
		JP 6503378 T	14-04-1994
		JP 7116401 B	13-12-1995
		US 5691419 A	25-11-1997